

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-503823

(43) 公表日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int. CL [*]	識別記号	片内整理番号	F I
C 2 3 C	22/48	9445-4K	C 2 3 C 22/48
	22/34	9445-4K	22/34
F 2 8 F	13/18	9335-3L	F 2 8 F 13/18

B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平7-512078	(71) 出願人	サークルブросコ・インコーポレーテッド
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)10月14日		アメリカ合衆国インディアナ州47403, ブルミントン, ヨスト・アベニュー 2017
(85) 優先権主張日	平成8年(1996)4月15日		
(86) 国際出願番号	PCT/US94/11684	(72) 発明者	トムリンソン, チャールズ・イー
(87) 国際公開番号	WO95/10641		アメリカ合衆国インディアナ州46151, マーティンズビル, コンサベーション・クラブ・ロード 970
(87) 国際公開日	平成7年(1995)4月20日	(74) 代理人	井理士 湯浅 泰三 (外6名)
(31) 優先権主張番号	08/137, 583		
(32) 優先日	1993年10月15日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面用の化成被覆剤

(57) 【要約】

アルミニウム、鉄及びマグネシウム合金材料類のための化成被覆剤はジルコニウム、フッ素及びカルシウムイオンを含む。この被覆剤は、好ましくは約2.6ないし約3.1のpHであり、そして随意にリン酸塩、ポリリン酸塩、タンニン、ホウ素、亜鉛及びアルミニウムを含む。腐食性を抑制するための金属イオン封鎖剤、及びATMPのような結晶変形剤も好ましくは含まれる。

【特許請求の範囲】

1. アルミニウム、鉄またはマグネシウムの合金類を被覆するための水性組成物であって：

(a) チタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群より選択される溶解された第4族金属イオンを、上記水性組成物に基き、約10ppmないし約5,000ppm；

(b) マグネシウム及びカルシウムからなる群より選択される溶解された第2族金属イオンを、上記組成物に基き、約80ppmないし約1,300ppm；

(c) 溶解されたフッ素イオンを、上記組成物に基き、約10ppmないし約6,000ppm；そして

(d) 水を；含み、かつ約2.0ないし約5.0のpHを有する上記水性組成物。

2. 第4族金属がジルコニウムである請求の範囲1の水性組成物。

3. 第2族金属がカルシウムである請求の範囲1の水性組成物。

4. カルシウムイオンが水性組成物の約100ppmないし約500ppmの量で存在する請求の範囲3の被覆用組成物。

5. カルシウムイオンが水性組成物の約150ppmないし約250ppmの量で存在する請求の範囲3の被覆用組成物。

6. ジルコニウムイオンが水性組成物の約200ppmないし約1,000ppmの量で存在する請求の範囲3の被覆用組成物。

7. ジルコニウムイオンが水性組成物の約200ppmないし約400ppmの量で存在する請求の範囲3の被覆用組成物。

8. トリポリリン酸イオン源をさらに含む請求の範囲3の被覆用組成物。

9. トリポリリン酸イオン源がトリポリリン酸ナトリウムである請求の範囲8の被覆用組成物。

10. トリポリリン酸イオンが約60ppmないし約4,400ppmの量で存在する請求の範囲9の被覆用組成物。

11. トリポリリン酸イオンが約150ppmないし約200ppmの量で

存在する請求の範囲10の被覆用組成物。

12. 少なくとも約10ppmのタンニン酸または植物タンニンをさらに含む請求の範囲3の被覆用組成物。

13. タンニン酸または植物タンニンが約50ppmないし約20ppmの量で存在する請求の範囲12の被覆用組成物。

14. 組成物中に存在する実質的に全ての溶存鉄を錯化するのに有効な量の金属封鎖剤をさらに含む請求の範囲3の被覆用組成物。

15. ホウ素源をさらに含んでいる請求の範囲3の被覆用組成物。

16. ホウ素が約10ppmないし約200ppmの量で存在する請求の範囲15の被覆用組成物。

17. ホウ素が約50ppmないし約150ppmの量で存在する請求の範囲16の被覆用組成物。

18. 約10ppmないし約600ppmのリン酸塩濃度を与えるのに有効な量のリン酸塩をさらに含んでいる請求の範囲3の被覆用組成物。

19. リン酸塩が約150ppmないし約300ppmのリン酸塩濃度を与えるのに有効な量で存在する請求の範囲18の被覆用組成物。

20. 亜鉛イオンを約10ppmないし約100ppmの濃度でさらに含んでいる請求の範囲3の被覆用組成物。

21. 亜鉛イオンが約20ppmないし約30ppmの濃度で存在する請求の範囲20の被覆用組成物。

22. 組成物が約2.6ないし約3.1のpHを有する請求の範囲3の被覆用組成物。

23. 結晶変形剤をさらに含んでいる請求の範囲3の被覆用組成物。

24. 結晶変形剤がニトリロトリス(メチレン)三リン酸(ATMP)である請求の範囲23の被覆用組成物。

25. 溶存アルミニウムイオンを約10ないし約3,000ppmの濃度でさらに含んでいる請求の範囲3の被覆用組成物。

26. アルミニウムが約100ないし約600ppmの濃度で存在する請求の範囲25による被覆用組成物。

27. 水性被覆用組成物を金属に塗布することからなる金属処理方法であつて：その水性被覆用組成物が、

(a) チタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群より選択される溶解された金属イオンを、上記水性組成物に基き、約10ppmないし約5,000ppm；

(b) マグネシウム及びカルシウムからなる群より選択される溶解された金属イオンを、上記水性組成物に基き、約80ppmないし約1,300ppm

(c) 溶解されたフッ素イオンを、上記水性組成物に基き、約10ppmないし約6,000ppm；そして

(d) 水を；含み、かつ約2.0ないし約5.0のpHを有する水性被覆用組成物である上記金属処理方法。

【発明の詳細な説明】

金属表面用の化成被覆剤発明の分野

本発明は、概して金属表面用の被覆剤、そしてさらに特定のにはアルミニウム用の化成被覆剤に関する。

発明の背景

アルミニウムまたはその他の金属表面のための種々の化学的化成被覆剤は当業において公知である。これらの化成被覆剤のすべては、ベース金属の外表面層を置換ないし変性することによって、金属表面が腐食によりその金属酸化物に転化されるのを防止する。従って耐腐食性の外側層が設けられ、それと同時に改善されたペイントまたはその他の有機被覆接着のための表面がしばしば与えられる。化成被覆剤は、被覆されるべき金属表面を浄化しそして化成被覆剤を浸漬、噴霧、ローラー塗布する「無リンス（無すすぎ）」法により塗布することができ、あるいは化成被覆剤は1またはそれ以上の被覆として塗布されることもでき、次いでその被覆を被覆工程からの望ましくない残渣を除去するために、リンスする。

多くの化成被覆剤はクロム酸塩ベースの組成物である。一般的に、クロム酸塩ベースの化成被覆剤は、クロム酸及び化学的助剤を含む酸性の水性組成物である。金属表面への被覆の沈着を改善するために、アルカリ金属塩及び／または鉍酸を添加して溶液pHを調節できる。

極く最近では、リン酸塩不含有の化成被覆剤も開発されてきている。これらの被覆剤は、潜在的に毒性のクロム酸塩を回避するのが殊に望ましい（アルミニウム食品または飲料缶の被覆のような）用途のために特に有用である。クロム酸塩不含有の化成被覆剤は、典型的には、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムのような第IV族金属、フッ素イオン源及びpH調節用鉍酸を採用する。この種の化成被覆剤は、典型的には、澄んだ色であり、そしてアルミニウムが殺菌中に水の中で沸騰されるときに通常生じる黒色化を防止するために一般的に使用される。

例えば、ダス(Das)の米国特許第3,964,936号は、アルミニウム用の化成被覆剤を作るために、ジルコニウム、フッ化物、硝酸及びボウ素を使用

することを開示している。ケリー (Kelly) の米国特許第4, 148, 67

0号は、ジルコニウム、フッ化物及びリン酸塩を含む化成被覆剤を開示している。ケリー (Kelly) の米国特許第4, 273, 592号は、ジルコニウム、フッ化物及び C_{12} ポリヒドロキシ化合物を含む被覆剤であって、その組成がリン酸塩及びホウ素を実質的に含まないものを開示している。タッパー (Tupper) の米国特許第4, 277, 292号は、ジルコニウム、フッ化物及び可溶性植物タンニンを含む被覆剤を開示している。

レーイ (Reghi) の米国特許第4, 338, 140号は、ジルコニウム、フッ化物、植物タンニン及びリン酸塩、そして随意に、カルシウム、マグネシウム及び鉄のような硬水塩類を錯化するための金属イオン封鎖剤を含む化成被覆剤を開示している。ダス (Das) 等の米国特許第4, 470, 853号は、ジルコニウム、フッ化物、植物タンニン、リン酸塩及び亜鉛を含む被覆剤を開示している。シェナー (Schoener) 等の米国特許第4, 786, 336号は、ジルコニウム、フッ化物及び溶解されたケイ酸塩を含む被覆剤を開示しており、一方ホールマン (Hallman) の米国特許第4, 992, 116号は、ジルコニウムのアルオル (弗素) 酸及びポリアルケニルフェノールを含む化成被覆剤を開示している。

上記から、先行技術の組成物では、カルシウムのような第IIA族金属とジルコニウムのようなIVA族金属とを組合せて耐腐食性被覆剤となすことはなかったことが判る。事実、先行技術組成物は、第IIA族金属が低濃度ではアルカリ金属沈殿からスケーリングを引き起こすことが知られているので、第IIA族金属を故意に避けてきた。上記のようにレーイの米国特許第4, 338, 140号は、カルシウム及びマグネシウムのような硬水成分を錯化するためのEDTAのような金属イオン封鎖剤を使用している。

先行技術の化成被覆剤がある種の応用のために殊に効果的であることが証明されていないこともさらに銘記されるべきである。例えば、高度に腐食性の環境にさらされる (エアコンディショナー蒸発器のような) 自動車熱交換装置で使用される成形アルミニウム部品は、公知のクロム酸塩不含有被覆剤を用いて有効に処

理されなかった。

従って、アルミニウム及びマグネシウム及び鉄合金のようなその他の金属に高水準の耐腐食性を与えるための改善された化成被覆剤が必要とされている。

発明の概要

本発明は、第IVA族金属をカルシウムのような第IIA族金属と組合せることにより、ジルコニウムのような第IVA族金属に基く改善された化成被覆剤を提供する。本発明の一態様において、約10ppmないし約5,000ppmのジルコニウム、約50ppmないし約1,300ppmのカルシウム及び約10ppmないし約6,000ppmのフッ化物を含み、その組成が約2.0ないし約5.0のpHを有する水性化成被覆剤が提供される。この被覆剤は、随意にポリリン酸塩、タンニン、リン酸塩、ホウ素及び亜鉛を含んでよく、そして溶存鉄を錯化するため金属イオン封鎖剤及びATMPのような結晶変形剤が含まれうる。

本発明の目的は、ホイール、ボディパネル及び熱交換装置のようなアルミニウム製自動車部品のための改善された化成被覆剤を提供することである。

本発明のさらなる目的及び利点は下記の説明から明らかにならう。

好ましい具体例の説明

本発明の原理の理解を促進する目的で、ここでは好ましい具体例を参照し、またそれを説明するために特定の用語を使用することにならう。しかしながら本発明の範囲の制限はそれによって意図されておらず、また本発明が属する分野の当業者が通常思い付くような例示具体例の変更及びさらなる改変、及び例示された本発明の原理のさらなる応用が意図されていると理解されるべきである。

前記のように本発明は、概して、金属基体の表面上に高度耐食性被覆を与えるクロム酸塩不含有組成物に関する。殊に、ジルコニウムのような第IVA族金属に基く被覆剤が開示され、第IVA族金属被覆物の伝統的な性能がカルシウムを混合物に添加することにより改善される。本発明組成物は鉄、アルミニウム及びマグネシウム上に親水性、耐食性被覆を生成させると共に、塗料及びその他の有機被覆の向上した接着力を付与する表面を与える。

本発明の一つの態様において、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムのような

な第IVA族金属、カルシウムまたはマグネシウムのような第IIA族金属、及び弗素イオン源を含む耐食性化成被覆剤が提供される。この組成物は好ましくは約2.0ないし4.5のpHで、最も好ましくは約2.6ないし約3.1のpHで提供される。

前記のように、第IVA族金属は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであってよい。(第IVA族はIUPAC命名法による；これらの金属についての対応するCAS表示は第IVB族である。あるいは、これらの金属は単に第4族と指示されることもある。)ほとんどの応用において、主として商業的入手性及びより低いコストの故に、ジルコニウムが使用される。その他の第IVA族金属は、特定の商業的応用のために所望により使用されうる。

ジルコニウムまたはその他の第IVA族は、水性被覆剤組成物中に容易に溶解されるイオンの形で与えられる。例えば、 K_2ZrF_6 、 H_2ZrF_6 または $Zr(O)(NO_3)_2$ は有効に使用されうる。第IVA族金属イオン源がフッ素イオン源でもあってよいことは明記されるべきであり、普通はアルカリ金属フルオロジルコニ酸塩である。六フッ化ジルコニ酸カリウムが最も好ましい。

第IIA族金属は、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム又はバリウムでもあってよく、一具体例ではカルシウムが最も好ましい。第IIA族金属は硝酸塩、硫酸塩、フッ化物等を含む入手可能な多くの無機水酸化物または塩のいずれかの形で与えられてよい。例えば、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 等を使用でき、一具体例においては硝酸カルシウムが最も好ましい。

フッ素イオン源も、溶液中の金属溶解性を維持するために含まれる。フッ化物は、酸(例： HF)の形で、多くのフッ化物塩(例： KF 、 NaF 等)の形で、第IVA族金属の錯化金属フッ化物の形で、あるいは作用液中にフッ化物を供与する何らかの別の形で添加されうる。最も好ましくは、フッ化物は K_2ZrF_6 及び KF の形で添加される。

フッ化物は、金属の1モルに対して少なくとも4モルのフッ化物となるモル比で存在するのが好ましい。作用溶液中のフッ化物の濃度は、金属が可溶性のまま

でありかつ基体のエッチングがほとんどまたは全く生じないように、選択される。個々のフッ化物濃度は、フッ化物が高次の金属フッ化物から低次のそして選択的に金属性（酸化物）表面へ移動することが知られているので、被覆剤溶液のpH及び金属濃度によっても選択される。酸化物表面の少量のエッチングは許容しうるが、被覆以前に表面上に存在する金属酸化物の多くは腐食性環境における追加

保護を与えるため、及び被覆剤の寿命を延ばすために、保持されるべきである。

被覆剤のpHは、通常約1.5ないし5.0、好ましくは約2.0ないし4.0、最も好ましくは約2.6ないし3.1である。pHは第IVA族金属酸、フッ化酸、または HNO_3 、 H_2SO_4 等の如きその他の鉱酸を添加することにより調節できる。最も好ましくは HNO_3 が使用される。一般的には、金属濃度が高いほど、低いpH水準が必要とされ、金属及び酸の濃度を増加させることにより、これらの条件下でより重質の被覆が得られる。

作用溶液の温度は、好ましくは約21.1°C (70°F) ないし約71.1°C (160°F) の範囲である。個々の応用のための適切な作用溶液温度は、過度の実験を行うことなく当業者によって選択されうる。

許容しうる被覆は 1.5×10^{-4} M ないし 5.5×10^{-2} M の第IVA族金属 2.5×10^{-4} M ないし 3.0×10^{-2} M の第IIA族金属と共に含む溶液から形成されうる。第IVA族：第IIA族金属の最良の比は、被覆剤溶液接触方法（噴霧、浸漬、流動、他）、作用液温度、pH及びフッ化物濃度に依存する。例えば26.7°C (80°F) ないし60°C (140°F) での5分間浸漬については、150~600 ppm Zr、40~300 ppm Ca及び200~740 ppm F、2.6~3.1のpHがすぐれた腐食保護を与える。

作用溶液は許容しうる被覆剤を与えるための組合せの各成分の溶解度限界にまで及ぶように調製できる。しかしながら、処理中に被覆剤溶液中に入る溶解された基本金属イオンが両方の成分の沈殿を生じさせることがあるので、より低い濃度が好ましい。さらに以下に述べるように、両成分の沈殿が生成されるときに、

鉄基本の処理のための浴に「Versenex 80」のようなキレート化剤を添加すると、溶存鉄と可溶性イオン錯体を生成して、作用溶液の寿命及び効率を延長させる。

本発明の第2の態様において、被覆剤の品質は、例えばリン酸塩、ポリリン酸塩、タンニン、アルミニウム、ホウ素、亜鉛、溶存鉄錯化のための金属イオン封鎖剤、及びATMPの如き結晶変形剤の添加により改善される。最も好ましい具体例において、これらの成分のすべてが含まれる。

トリポリリン酸塩 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ またはその他のポリリン酸塩として) の添加

は、可溶性カルシウム錯体がトリポリリン酸塩で生成しそして溶液に対してカルシウムの「貯蔵器」を与えるので、処理浴中にカルシウムの高水準を維持することを助長することになる。

作用浴温へのリン酸塩の添加は、腐食防護を増大させると共に得られる被覆への塗料接着性を増大させる。ある種の化成被覆剤へのリン酸塩の配合は、腐食性環境中で点食が開始されるときには存在するリン酸塩がその点食領域中へまず溶け込み、そこでベース (基体) 金属イオンまたはその他の被覆剤成分と共に不溶性塩を形成してその点食を効果的に封鎖するので、「点食」腐食からの防護を強化すると一般に信じられている。

メッキ及び化学的化成被覆剤システムにおけるタンニン酸または植物タンニンのような有機添加剤は、被覆の均等性、有機被覆接着性、及び耐腐食性の促進において有利である。タンニン酸及び植物タンニンはここに開示されている処理に導入されることができ、上に列挙の利点を与える。タンニン酸は、10ppmからその溶解度限界までの非常に広い範囲で有利な効果を示す。その高い方の濃度において、そのタンニン酸塩の多くが被覆中へ導入されるので、被覆は非常に金色を帯びた褐色になる。タンニン酸及び植物タンニンの最適濃度は50ないし500ppmである。

作用溶液へのホウ酸またはホウ酸塩の形でのホウ素の添加は、耐腐食性のような、被覆のある種の性質を改善する。カルシウムの存在下でのホウ酸アニオンは、 $\text{Ca}_3\text{B}_3\text{O}_{10}$ 基本組成を有する連続的高分子酸化物構造を形成することになる。

このものは、ジルコニウム及びジルコン酸塩マトリックスと共に、改善された腐食防護の源であると信じられる。ホウ素についての好ましい範囲は、50ないし100ppmであり、典型的には10ないし200ppmで存在する。

作用溶液に対しての亜鉛の添加は、改善された耐腐食性をもつ被覆を生じさせる。亜鉛が被覆の析出を促進し、そして被覆中に導入されたとき（還元されると）金属基本に電気化学的（ガルバニー）防護を与える。亜鉛についての典型的範囲は5ないし100ppm好ましくは10ないし30ppmである。

作用溶液に加えられたアルミニウムは、被覆での不溶性塩類の析出速度を増大させる。アルミニウムは、可溶性アルミニウム塩のいずれかの形、好ましくは水

和硝酸アルミニウムの形で添加されうる。典型的には、アルミニウム50ないし100ppmで、好ましくは100ないし200ppmで存在してよい。

アルミニウム及びその他の金属のための作用溶液における鉄の存在は、得られる腐食防護を低減させることがあることを明記すべきである。EDTA、トリエタノールアミン、またはVersnex 80のようなキレート化剤は、前述の好ましいpH値において、溶液中の鉄と優先的に錯化し、化成被覆中へのその導入を抑止することになる。

さらには、前述の温度範囲の高い方の端は形成しうるカルシウム塩は、より低い温度において一層可溶性でありうるので、作用溶液のカルシウム含量が前述の濃度の高い端であるとき作用溶液は温度範囲の低い方の端で使用するべきである。

ニトリロトリス（メチレン）三リン酸のような結晶変形添加剤は析出被覆物の平均結晶寸法を低減させるように機能し、より均一な表面組織を与える。これは被覆の均等析出を促進し、その表面への塗料接着力を増大させる。ATMPのような添加剤は、広い濃度範囲（10ないし2000ppm）で使用することができ、好ましくは50ないし200ppmで使用される。

上記の成分の混合物から構成された作用溶液は、噴霧、浸漬、またはロール塗布法により塗布されうる。被覆が形成された後に、その表面は浄水でリンスされるべきである。リンスは脱イオン水または水道水であつてよく、表面に存在する

ことがある不溶性塩を除去すべきである。

得られる表面は、親水性であり、そして有機またはケイ酸塩被覆剤で被覆される。有機被覆剤の接着は、未処理の金属と比較して改善される。ケイ酸塩、好ましくは 1 ないし 15 重量%ケイ酸塩ナトリウム溶液、での処理は、腐食性環境中での金属基体の寿命を延長する。

有機バリアーを形成する乾燥剤被覆も最終製品の装飾目的のために必要であることが了解されるべきである。ケイ酸塩（例えば水中の 0.5%ないし 20%のソジウム・シリケート・グレード #40）は析出し、そして形成された被覆と反応して追加の腐食防護を与えながら、親水性表面を維持する。ケイ酸塩は乾燥し、シロキシル結合の網状構造を作る。腐食防護は、乾燥剤タイプ被覆を用いる

場合と同様に、ケイ酸塩によって増強される。乾燥剤タイプ被覆剤は普通は疎水性の表面を残す。

ここに前記の方法を用いる特定の実施例を参照することにする。これらの実施例が好ましい具体例をさらに完全に説明するために与えられていること、及びこれにより本発明の範囲を限定することが意図されていないことは了解されるべきである。

実施例 1

カルシウム不含有化成被覆剤溶液を下記のように蒸留水で作った。六フッ化ジルコン酸カリウム（リットル当り 1.0 グラムの K_2ZrF_6 ；約 313 ppm の Zr 及び約 402 ppm の F を与える。）を硝酸で 2.6 の pH の水性溶液にした。カルシウム不含有化成被覆剤が形成された。

実施例 2

以下のようにして化成被覆剤溶液を蒸留水で作った。六フッ化ジルコン酸カリウム（リットル当り 1.0 グラムの K_2ZrF_6 ；約 313 ppm の Zr 及び約 402 ppm の F を与える。）を水酸化カルシウム [148 mg Ca(OH)₂；約 80 ppm の Ca を与える。] 及び硝酸の溶液に添加した。この溶液の pH を、0.273 M の 42% ボーメ HNO_3 で 2.6 に調節した。本発明による化成被覆剤が形成された。

実施例3

化成被覆剤溶液の好ましい具体例を以下のように蒸留水で作った。六フッ化ジ
ルコン酸カリウム（リットル当り1.0グラム；約313ppmのZr及び約4
02ppmのFを与える。）を、水性溶液リットル当り148mgのCa(OH)
₂、500mgNa₂B₄O₇・10H₂O、1.0mlの42°ボーメのHNO₃、
500mgのトリポリリン酸ナトリウム、200mgのKF・2H₂O及び1
00mgのタンニン酸を含む溶液に添加した。

実施例4

アルミニウム（3003）パネルを実施例1～3の基本化成被覆剤で60℃（
140° F）において5分間処理した（それぞれの実施例の被覆剤につき2枚の
パネル）。

1つのパネルを上記の組のそれぞれから採り、脱イオン水中のケイ酸ナトリウ
ムのグレード40の10重量%溶液で処理した〔48.9℃（120° F）にお
いて5分間浸漬〕。このケイ酸ナトリウム処理後、パネルを148.9℃（30
0° F）で5分間乾燥した。

すべてのパネルを5%のNaCl及び8.0×10⁻⁴の酢酸を含む溶液に32
.2～33.3℃（90～92° F）で曝露した。この試験は、一般にSWAA
Tと称されている。

結果は下表に与えられており、4日間までの曝露に対しての処理パネルの点食
を示す面積の割合（10×20の格子における）が与えられている。

実施例1～3の組成物での処理後点食を示すパネルの面積%。
各処理は2次ケイ酸塩処理付き及び2次ケイ酸塩処理無しで示されている。

組 成 物	32. 2～33. 3℃でのSWAAT日数							
	0.033	0.065	0.125	0.25	1	2	3	4
実施例1	0	0	15	20	50	60	90	100
実施例2	0	0	0	5	40	50	80	100
実施例3	0	0	0	0	20	40	60	90
実施例1 ケイ酸ナトリウム溶液 での2次処理付き	0	0	0	8	10	15	30	50
実施例2 ケイ酸ナトリウム溶液 での2次処理付き	0	0	0	0	2	3	5	20
実施例3 ケイ酸ナトリウム溶液 での2次処理付き	0	0	0	0	0	0	0	0

実施例5

エアコンディショニング装置で使用する蒸発器を被覆剤の好ましい具体例で被覆した。蒸発器は60℃（140°F）の溶液温度での5分間の浸漬及びそれに引き続く48.9℃（120°F）でのグレード40ケイ酸塩10%処理液によって処理された。蒸発器を30秒間水道水でよくリンスし、148.9℃（300°F）で10分間乾燥させた。蒸発器は試験され、SWAAT（冷媒圧の損失なく500時間）及び中性塩（穴が開かず1000時間）試験についての要件に合格した。また装置は「湿润△P」試験についての要件にも合格した。（湿润△P試験は50%及び90%湿度環境中で蒸発器の一方側から他方への空気圧の降下を測定する。）二つの水準の間で差が見られず、これは被覆のすぐれた排水能力とすぐれた親水性とを示している。

本発明は図面及び上記説明において詳しく例示及び説明されたが、それは例示的なものであって限定的な性質のものではないと考えられるべきであり、好ましい態様を示され説明されただけであること、そして本発明の精神の中に入るすべての変更及び改変が保護されるべく所望されていることが了解される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US94/11684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(Class.) : C25C 22/36, 22/35 US CL : 148/247 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 148/247 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indications, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 5,138,586 (Das) 18 August 1992.	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family across.		
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier documents published on or after the international filing date "L" documents which may derive directly or indirectly from the invention to which the present application relates "O" documents relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in relation to the application but cited to understand the invention or to modify the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step over the document or documents "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
13 DECEMBER 1994	06 JAN 1995	
Name and mailing address of the ISAUS Commissioner of Patents and Trademarks Box 977 Washington, D.C. 20231	Authorized officer SAM SILVERBERG	
Examination No. (703) 365-3220	Telephone No. (703) 308-1974	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,
TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ), AM,
AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, E
E, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ
, LK, ER, LT, LV, MD, MG, MN, NO,
NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TT, U
A, UZ, VN

Conversion coatings for metal surfaces

Publication number: JP9503823T

Publication date: 1997-04-15

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: **F28F13/18; C23C22/34; C23C22/36; C23C22/48;**
F28F13/00; C23C22/05; (IPC1-7): C23C22/48;
C23C22/34; F28F13/18

- European: **C23C22/34; C23C22/36F**

Application number: JP19940512078T 19941014

Priority number(s): WO1994US11684 19941014; US19930137583
19931015

Also published as:

WO9510641 (A1)
EP0723603 (A1)
US5380374 (A1)
EP0723603 (A4)
EP0723603 (A0)

Page 88

Report a data error here

Abstract not available for JP9503823T

Abstract of corresponding document: **US5380374**

A conversion coating for aluminum, ferrous and magnesium alloyed materials includes zirconium, fluorid and calcium ions. The coating is preferably at a pH of between about 2.6 and about 3.1, and may optionally include phosphates, polyphosphates, tannin, boron, zinc and aluminum. A sequestering agent to complex dissolved iron, and a crystal deformation agent such as ATMP are also preferably included.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide